

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: **03106942 A**

(43)Date of publication of  
application: **07. 05 . 91**

(51)Int. Cl  
**C08J 5/24**  
**C08F299/04**  
**C08K 7/02**  
**C08L 67/06**

(21)Application number: **01243966**

(71)Applicant: **SEKISUI CHEM CO LTD**

(22)Date of filing: **19 . 09 . 89**

(72)Inventor: **SHINOKAWA TETSUHIRO**

**(54)PRODUCTION OF PHOTOCURABLE  
PREPREG SHEET AND COMPOSITE  
MOLDING**

**(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain the title sheet which can be shaped and molded at low temperatures by coating both surfaces of a prepreg sheet, formed by impregnating a fibrous reinforcement with a photocurable unsaturated polyester resin solution, with a saturated polyester resin film which can be swollen and softened by a component contained in the above resin solution.

**CONSTITUTION:** Both surfaces of a prepreg sheet prepared by impregnating a fibrous reinforcement (usually a light-transmitting tough nonwoven or woven cloth of glass fiber)

with a photocurable unsaturated polyester resin solution (e.g. one formed by adding a crosslinking monomer and a photocuring agent to a liquid unsaturated polyester resin) are coated with a saturated polyester resin film which can be swollen and softened by a component contained in the above resin solution (e.g. a film comprising a lowly crystalline saturated polyester resin prepared by copolymerizing terephthalic acid and ethylene glycol as bases with another acid component and a glycol component) to produce a photocurable prepreg sheet. This prepreg sheet is shaped at a temperature 2100°C and is cured by irradiation with light to obtain a composite molding.

**COPYRIGHT:** (C)1991,JPO&Japio

*great  
reference  
claim 2  
a, 2, 10  
need (b)*

⑬ Int.Cl.<sup>5</sup>C 08 J 5/24  
C 08 F 299/04  
C 08 K 7/02  
C 08 L 67/06

識別記号

CFD  
MRZ  
MSE

庁内整理番号

6639-4F  
7445-4J  
8933-4J

⑭ 公開 平成3年(1991)5月7日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 光硬化性プリブレグシート及び複合成形体の製造方法

⑯ 特 願 平1-243966

⑰ 出 願 平1(1989)9月19日

⑱ 発 明 者 篠 川 哲 裕 滋賀県草津市木川町366番地の10

⑲ 出 願 人 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

## 明 細 書

## 発明の名称

光硬化性プリブレグシート及び複合成形体の製造方法

## 特許請求の範囲

1. 強化繊維材に光硬化性不飽和ポリエステル樹脂液を含浸してなるプリブレグシートの両面に、上記樹脂液に含まれる成分で膨潤軟化する飽和ポリエステル樹脂フィルムが被着されていることを特徴とする光硬化性プリブレグシート。
2. 請求項1記載の光硬化性プリブレグシートを100℃以下の温度で賦形し、これに光を照射して硬化させることを特徴とする複合成形体の製造方法。

## 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は、低温での賦形成形が可能な光硬化性プリブレグシート及びそれを使用する複合成形体の製造方法に関する。

## (従来の技術)

ガラス繊維材に光硬化性不飽和ポリエステル樹脂液を含浸してなるプリブレグシートは、各

種複合成形体の製造に広く使用されている。

この種のプリブレグシートとしては、例えばPALAPREG LNZ (BASP社製)がある。このようなプリブレグシートは、樹脂が未硬化の状態にあり、樹脂の流出やモノマーの蒸散を防止し、また取扱い作業性を良くするために、その両面にポリビニルアルコールフィルムのような保護フィルムが被着されている。

そして、上記プリブレグシートを保護フィルムを被着したまま加熱し、真空成形等により所望の形状に賦形し、これに光を照射して樹脂を硬化させ、その後保護フィルムを剝離除去するか、或いは剝離除去することなくそのまま複合成形体が製造されている。

## (発明が解決しようとする課題)

ところが、かかる従来プリブレグシートは、例えば120～140℃のような比較的高温に加熱して保護フィルムを軟化させ伸び易くしなければ、良好に型に密着して賦形できない。しかし、プリブレグシートをこのような高温に加熱する場合、加熱し過ぎると含浸樹脂中のモノマーが蒸発して、得られる複合成形体に気泡が発生し、

また破れが発生する場合もあり、加熱温度範囲が比較的狭いという問題がある。

本発明は、上記の問題を解決するものであり、その目的とするところは、低温での賦形成形が可能で気泡の発生や破れのない複合成形体を容易に製造し得る光硬化性プリプレグシート及びそれを使用する複合成形体の製造方法を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明の光硬化性プリプレグシートは、強化繊維材に光硬化性不飽和ポリエステル樹脂液を含浸してなるプリプレグシートの両面に、上記樹脂液に含まれる成分で膨潤軟化する飽和ポリエステル樹脂フィルムが被着されていることを特徴とする。また、本発明の複合成形体の製造方法は、上記の光硬化性プリプレグシートを、100℃以下の温度で賦形し、これに光を照射して硬化させることを特徴とする。

以下、図面を参照しながら、本発明を説明する。

第1図において、11はプリプレグシート、12は透明な飽和ポリエステル樹脂フィルムであり、

去した状態のプリプレグシートも使用できる。

また、飽和ポリエステル樹脂フィルム12としては、上記樹脂液に含まれる成分、例えばスチレンのような架橋用モノマーで膨潤軟化する特定グレードの飽和ポリエステル樹脂からなるフィルムが用いられる。例えば、テレフタル酸とエチレングリコールを主成分とし、これに他の酸成分としてイソフタル酸など、グリコール成分としてシクロヘキサジメタノールやテトラメチレングリコールなどの第三成分を共重合させた低結晶性の飽和ポリエステル樹脂からなるフィルムが用いられる。

かかる飽和ポリエステル樹脂フィルム12としては、米国イーストマンコダック社製のPET G及びポリプラスチックス社製のPBT(ジュラネックス)などがある。一般に広く使用されているPET(テレフタル酸とエチレングリコールを縮重合して得られる高結晶性の飽和ポリエステル樹脂)は、スチレンのような架橋用モノマーで膨潤軟化しないので使用できない。

なお、上記フィルム12のうち少なくとも一方のフィルムは、当然、光による硬化のために光

このフィルム12はプリプレグシート11の両面に被着されている。プリプレグシート11の厚さは一般に1～6mm程度で、フィルム12の厚さは一般に40～120μ程度とされる。上記のプリプレグシート11は、強化繊維材に光硬化性不飽和ポリエステル樹脂液を含浸して作られており、樹脂は未硬化の状態にあり柔軟でその表面は粘着性を帯びており、この粘着性を利用してフィルム12が被着されている。

そして、強化繊維材としては、一般に光透過性で強度のあるガラス繊維の不織布又は織布が用いられるが、光の透過を阻害せず強度のあるその他の強化繊維も使用可能である。また、光硬化性不飽和ポリエステル樹脂液は、一般に用いられている液状の不飽和ポリエステル樹脂にスチレンのような架橋用モノマーと2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンのような光硬化剤とを配合した液状のものである。なお、上記の光硬化剤とともに、比較的低温の加熱で硬化し得る熱硬化剤を併用してもよい。

なお、プリプレグシート11としては、前記したBASF社製のPALAPREG LHZの保護フィルムを除

透過性(透明)である。このようにして、本発明の光硬化性プリプレグシート10が構成される。

本発明の光硬化性プリプレグシート10を使用して複合成形体を製造する方法について、以下に説明する。

まず、第2図に示すように、光硬化性プリプレグシート10の端縁をクランプ20で把持し、ヒーター30でシート10の両面を100℃以下の適温に加熱する。場合によっては加熱することなく室温でも実施可能である。特に90～20℃の範囲の温度が好ましい。光硬化性プリプレグシート10の表面フィルム12は、樹脂液に含まれる成分により膨潤軟化しているため、比較的低温である100℃以下又は室温で柔軟で伸び易く容易に変形し得る状態になっている。

次いで、ヒーター30を横方向に退けた後、光硬化性プリプレグシート10に所望形状の真空成形型40を押し当て、型内の空気を適度に吸引し、光硬化性プリプレグシート10を真空成形型40に密着させて賦形する。

その後、ランプ50を必要ならば上下に移動して適当な距離に設定し、光を照射して樹脂の硬

化を行う。ランプ50はヒーター30と同じように横方向から水平に移動して真空成形型40の真上に設定されるようにしてもよい。照射する光としては、紫外線や可視光線などの活性光線、特に300 ~ 400 nmの波長を有する紫外線ランプが用いられ、照射時間は数分で充分である。樹脂の硬化後に脱型され複合成形体が得られる。

この複合成形体において、フィルム12はプリブレグシート11に強固に接着一体化される場合と、剥離可能な状態に軽く接着している場合とがある。剥離可能な状態に軽く接着している場合は、フィルム12を剥離させて最終製品とする。なお、真空成形型40に換えて、圧空成型型、プレス成型型も使用できる。また、バッチ方式だけでなく、フォーミングローラー等を用いて長尺の複合成形体を連続的に製造することも可能である。

#### (作用)

このように、強化繊維材に光硬化性不飽和ポリエステル樹脂液を含浸してなるプリブレグシートの表面に被着するフィルムとして、上記樹脂液に含まれる成分で膨潤軟化する特定グレー

レグシート10を製造した。この光硬化性プリブレグシート10をそのまま放置しておいたところ、光硬化性プリブレグシート10の表面フィルム12は膨潤軟化していた。

この光硬化性プリブレグシート10を、第2図に示すように、クランプ20で把持してヒーター30で両面を90℃加熱した後、真空成形型40に約760 mmHgで吸引密着させて賦形した。その後、10cmの距離から400Wの紫外線ランプを2分間照射して硬化させ、脱型してプリブレグシート11にフィルム12が接着一体化された複合成形体を製造した。この複合成形体には気泡が発生しておらず破れもなく、透明で美しい複合成形体であった。

#### 実施例 2

透明な飽和ポリエステル樹脂フィルム12として、ポリプラスチック社製のPBT(ジュラネックス)樹脂からなる厚さ30μの透明な飽和ポリエステル樹脂フィルムを用いたこと、及び賦形の際の加熱温度を40℃としたこと以外は、実施例1と同様に行った。この場合も、得られた複合成形体には気泡が発生しておらず破れもなく、

ドの飽和ポリエステル樹脂フィルムを用いると、このフィルムが膨潤軟化して良く伸びるため、100℃以下の比較的低温での賦形が可能となる。

#### (実施例)

以下、本発明の実施例を示す。

#### 実施例 1

不飽和ポリエステル樹脂液( #2064: 昭和高分子社製)100重量部に、光硬化剤(イルガキュア #651: 日本チバガイギー社製)0.5重量部と増粘剤(酸化マグネシウム)1.5重量部とを混合して、光硬化性不飽和ポリエステル樹脂液を調製した。

この光硬化性不飽和ポリエステル樹脂液を、ガラス繊維ストランドマット #450 を二枚重ねてなる強化繊維材に含浸させて、第1図に示すような、厚さ約2mm、ガラス繊維含有量30重量%のプリブレグシート11を作成した。

次いで、このプリブレグシート11の両面に、米国イーストマンコダック社製のPET G-6763グレードの樹脂からなる厚さ80μの透明な飽和ポリエステル樹脂フィルム12を軽くロールにより押圧することにより被着して、光硬化性プリブ

レグシート10を製造した。この光硬化性プリブレグシート10をそのまま放置しておいたところ、光硬化性プリブレグシート10の表面フィルム12は膨潤軟化していた。

#### (発明の効果)

上述の通り、本発明の光硬化性プリブレグシートは、強化繊維材に光硬化性不飽和ポリエステル樹脂液を含浸してなるプリブレグシートの両面に、上記樹脂液に含まれる成分で膨潤軟化する飽和ポリエステル樹脂フィルムが被着されているので、低温での賦形成形が可能である。

また、本発明の複合成形体の製造方法は、上記の光硬化性プリブレグシートを100℃以下の温度で賦形し、これに光を照射して硬化させるものであるから、含浸樹脂中のモノマーの蒸発が防止され、得られる複合成形体に気泡が発生せず、しかも賦形可能な温度範囲を比較的低温で広い温度範囲に設定することができ、賦形が容易で破れの発生が防止される。

したがって、本発明によれば、美しい自動車内装材、冷蔵庫のハウジング、壁材、軒樋等の複合成形体を容易に製造することができる。

#### 図面の簡単な説明

第1図は本発明光硬化性プリブレグシートの一例を示す断面図、第2図は本発明複合成形体

の製造方法の一例を示す説明図である。

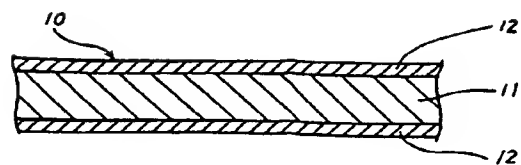
10…光硬化性プリプレグシート、11…プリプレグシート、12…飽和ポリエステル樹脂フィルム、20…クランプ、30…ヒーター、40…真空成形型、50…紫外線ランプ。

特許出願人

積水化学工業株式会社

代表者 廣田 肇

第 1 図



第 2 図

